

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267679

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 3 C 15/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-83578

(22) 出願日 平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000190138

信越石英株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

(72) 発明者 剣持 克彦

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(72) 発明者 遠藤 護

福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越

石英株式会社石英技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 服部 平八

(54) 【発明の名称】 石英ガラス表面処理液およびその使用方法

(57) 【要約】

【目的】 石英ガラス表面に清浄な凹凸を強度劣化を惹起することなく形成する表面処理液を提供すること。

【構成】 フッ酸とフッ化アンモニウムと酢酸を水に混合した石英ガラス表面処理液およびそれを使用した表面処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化水素とフッ化アンモニウムと酢酸を水に混合することを特徴とする石英ガラス表面処理液。

【請求項2】 表面処理液全重量に対し、酢酸の含有量が10重量%以上、水の含有量が50重量%以下、フッ化水素とフッ化アンモニウムの含有量の合計が25重量%以上、及びフッ化アンモニウム1モルに対してフッ化水素の含有量が0.2モル以上1.5モル以下の比率であり、かつフッ化水素70部に対して水が30部以上であることを特徴とする請求項1記載の石英ガラス表面処理液。

【請求項3】 石英ガラス表面をフッ化水素とフッ化アンモニウムと酢酸を水に混合した石英ガラス表面処理液で不均一に腐食させ、その表面を粗面化することを特徴とする石英ガラスの表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、石英ガラスの表面、特に半導体の製造用石英ガラス治具の表面に凹凸のある粗面を形成するための石英ガラス表面処理液、及びそれを使用した表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 石英ガラスは、高純度で熔融温度が高く、しかも耐化学薬品性に優れているところから熱処理治具として、特に半導体製造用治具として用いられてきた。しかしながら、石英ガラスからなる半導体製造用治具は、その使用目的により、例えば赤外線等の輻射線が炉芯管やポート保持具内を伝搬しその端部のシール部材や連結用の有機物材料を劣化させたり（特開昭63-58822号公報）、また、LPCVD（Low Pressure Chemical vapor Deposition）法によるポリシリコン膜の成長時に炉芯管内表面にも堆積が起こり、それがウエハの熱処理時に剥離して汚染したり（実開昭61-88233号公報）、あるいは前記処理時にポートにウエハを癒着させたり（特開平1-170019号公報）する等の不都合があり、その不都合を解決するため、石英ガラス表面に凹凸を設けることが行われている。前記凹凸の形成にはサンドブラスト法が一般的に採用され、化学的エッチング処理による形成は特開平1-170019号公報等にもその可能性が示唆されているにとどまる。

【0003】 ところが、上記サンドブラスト法による凹凸の形成は、その凹凸が浅いといっても機械的に表面を破壊するため、凹凸面の下にマイクロクラックを持った層が形成されその深さが100 μ mにも達することがある。このように深いクラックが発生するとその中にシリコンウエハを汚染する物質が取り込まれたり、あるいは前記クラックが破壊開始クラックとなり製品の強度劣化をもたらす。そのため通常行われているサンドブラ

スト法では凹凸を形成した後、フッ化水素の水溶液であるフッ化水素酸、いわゆるフッ酸でエッチング処理して、マイクロクラックの除去を行っている。しかしながら、深いマイクロクラックをフッ酸で除去すると治具の寸法精度に狂が生じたり、あるいは形成した凸面が少なくなつて所期の目的を達成できなくなるという欠点があった。そのため、従来法は、なるべくクラックが深くないようにサンドブラストをかけて、クラックが多く、汚染の大きい層を取り除く程度にフッ酸エッチング処理を行い、次いで腐食性のない洗浄液や純水で十分洗浄していた。こうした処理方法によっても、サンドブラスト法で凹凸を形成した石英ガラス治具にはそのマイクロクラック内に不純物が残存したり、あるいは機械的強度が低下したりして、近年、高純度化が一段と進み、かつその生産性が要求されるようになった半導体工業において満足のいく石英ガラス治具を提供するものではなかった。

【0004】 上記欠点はすべて機械的処理に起因するところから、化学的エッチング処理による凹凸面の形成が考えられ、例えばガラス工業ハンドブック（森谷太郎等編、朝倉書店昭和46年8月10日発行）第471頁に記載のフロスト加工液を用いて石英ガラスをエッチングすることが考えられるが、石英ガラスが高純度のSiO₂からなるため、ソーダガラスやカリウムガラス等の通常の多成分系ガラスに有効な前記処理液も十分に作用せず、満足のいく凹凸の形成および半導体製品の要求される清浄な表面の形成ができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記化学的エッチング処理は機械的エッチング処理に比べて石英ガラス表面にダメージを与えることが少ないところから、半導体工業で要求される凹凸の形成には最適であると思料し、本発明者等は、半導体用治具の処理液として十分な清浄を維持でき、しかも凹凸面の形成が良好な化学的エッチング処理液の開発について、鋭意研究を重ねた結果、フッ化水素とフッ化アンモニウムからなる処理液に酢酸を含有させた水溶液を用いることにより前記問題点が解決できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0006】 本発明は、石英ガラス表面に清浄な凹凸を形成する石英ガラス表面処理液を提供することを目的とする。

【0007】 また、本発明は、石英ガラスの強度劣化を惹起しない石英ガラス表面処理液を提供することを目的とする。

【0008】 さらに、本発明は、上記表面処理液を使用して石英ガラス表面に粗面を形成する表面処理方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発

明は、フッ化水素とフッ化アンモニウムと酢酸を水に混合する石英ガラス表面処理液、及び該表面処理液を使用する表面処理方法に係る。

【0010】本発明の石英ガラス表面処理液の各成分として電子工業薬品として市販されている化学薬品を使用することができる。これによりコストを下げることができ、工業用処理液として十分利用が可能である。前記石英ガラス表面処理液の組成割合は表面処理液全重量に対して、酢酸の含有量が10重量%以上、水の含有量が50重量%以下、フッ化水素とフッ化アンモニウムの合計含有量が25%以上、及びフッ化アンモニウム1モルに対してフッ化水素の含有量が0.2~1.5モルの比率で、かつフッ化水素70部に対して水が30部以上の範囲が選ばれる。前記表面処理液は必ずしも均一な溶液にならずに沈殿物を含んだ混合体の場合もあるがこのことは妨げにならず、液の劣化を沈殿物の再溶解で補うためかむしろ好ましい結果が得られる。この処理液の成分中、フッ化アンモニウムは他の化学薬品に比して高価であるので、処理液のコスト上からその使用量はできるだけ少なくするのが好ましい。この意味でフッ化アンモニウムに対するフッ化水素の使用量は多い方が宜しい。しかしながら、フッ化アンモニウム1モルに対してフッ化水素が1.5モルを超えるような場合は粗面化が起らない。0.2モル未満の場合はエッチングの進行が遅くて粗面化が起るといっても凹凸が浅過ぎて実用上その効果が出てこない。フッ化アンモニウムとフッ化水素の合計含有量が25重量%未満では実用的に採用しやすい時間、例えば2時間程度では粗面化が起らず透明のままである。経済的な理由からは水が多い方がよいが50重量%以上では粗面の成長が遅く、また処理液中の沈殿物の量も少なくなる。理由は解らないが水が50重量%以下の時現れる沈殿物を含んだ混合状態の方が液寿命も長くて石英ガラスの処理状態も良好である。また、本発明の表面処理液において酢酸は必須の成分であり、その量が10重量%に満たないと、石英ガラス表面への凹凸の形成が悪く、粗面化が十分でない。

【0011】上記組成割合を状態図にして示すと図1のEFGHIJKLで囲まれた範囲となる。図1において、酢酸の10重量%以上はFJ K Gの右、水の50重量%以下はEFGHの下、(フッ化水素+フッ化アンモニウム)の25重量%以上はEILHの手前、フッ化アンモニウム1モルに対してフッ化水素の含有量が0.2モル以上1.5モル以下はHGKLの左奥及びEFJIの右手前、フッ化水素70部に対して水が30部以上はIJKLの上に該当する。

【0012】本発明の石英ガラス表面処理液の作用は明らかでないが、フッ化水素によるエッチング作用と、ガラス表面に何らかの析出物が付着成長してエッチングを妨げる作用とのバランスで粗面化が達成されるようである。フッ酸エッチングは通常凹曲面(ディンプル面)を

形成し、他方析出物は多面体なので石英ガラス表面に小さな平面で構成される凹凸を形成することが解った。この二つの凹凸の複合状態を発生させると良好な粗面状態が得られる。

【0013】また、本発明の石英ガラス表面処理液は水の存在を必須とする。水の存在により、各化学物質の配合で決まる作用のバランスを更に綿密に調整できる。すなわち、析出物の大きさや数や成長速度を変え、同時にそれにつれてエッチング速度も変わる。種々試行検討したところ水の含有量が50重量%を超えない前記範囲の組成物が目的とする処理に好適であることが解った。もっとも、試薬のフッ化水素には最小でも約30重量%の水が、また酢酸にも水が含まれている場合もあるので上記水の配合にはこれらの水をも計算した上で、決める必要がある。

【0014】フッ化水素とフッ化アンモニウムの1:1モル比の試薬であるフッ化水素アンモニウムを用いて結果として上記組成にしても作用は変わらないので、経済的理由や取り扱いの簡便さから好適に使用される。

【0015】本発明の石英ガラス表面処理液による石英ガラスの処理は、表面処理液に石英ガラスを浸漬するだけで十分である。表面処理液の下部に沈殿を認めることがあるが、沈殿層に浸けても上澄み層に浸けても良い。前記浸漬により石英ガラス表面に自形をもった多面体結晶が析出し、石英ガラスの表面が保護され、その部分のエッチング作用が遅れ、結果として突起が形成される。一方、前記突起とならない部分はフッ化水素のエッチング作用で凹曲面となり、石英ガラス表面に凹凸が形成される。すなわち、石英ガラス表面には多面体表面である平面的凹凸とフッ化水素エッチングによるディンプル面とが形成され、それらの複合状態で石英ガラス表面に白色の均一な粗面が生じる。

【0016】上記自形を持った多面体結晶の析出が石英ガラス表面の凹凸に影響を及ぼし、その大きさが表面処理液の組成に依存するところから、石英ガラスの使用目的に応じて前記組成の割合を変えることで任意の凹凸を形成できる。例えば白さを優先して熱の遮断効果を最大にするには各成分の配合割合を上記にみた最適な組成比にすればよく、また、洗浄し易いように粗目の凹凸にするには水の量を多くすればよく、さらに、エッチング量を少なくして寸法変化を極力抑えるにはフッ化水素の量を少なくすれば良い等である。前記に加えて、本発明の表面処理液は、石英ガラス表面を機械的に処理しないため、石英ガラスの強度低下が少なく、例えばLPCVD法によりポリシリコン膜を成長させるポートに応用すると、サンドブラスト法で処理したポートよりその使用する材料の直径を小さくできる。LPCVDにおいてはこのことが炉内雰囲気均一性に大きく影響するので結果としてウエハ面内の支持部近傍のロスが少なく出来る。

【0017】

【実施例】

実施例1～26

フッ化水素（フッ化水素酸50%溶液として）、フッ化アンモニウム（関東化学株式会社製、純度97.0%以上）及び酢酸（純度99.7%以上、沸点118.1℃）を表1に示す組成割合で配合し、石英ガラス表面処

理液を得た。これに半導体工業用透明石英ガラスHERALUX（商品名、信越石英株式会社製）を2時間浸漬し、その時の石英ガラスの表面を観察した。その結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

実施 例番 号	処理液の組成割合					石英ガラス 表面の観測 結果	HF + NH ₄ F	備考 (HF) : (NH ₄ F)
	水 (wt%)	フッ化 水素 (wt%)	フッ化 アンモ ニウム (wt%)	酢酸 (wt%)	合計 (wt%)			
1	37.0	7.0	26.0	30.0	100	粗いが均一 に凹凸	33.0	0.9 : 1
2	22.0	7.0	26.0	45.0	100	ほぼ全面白 色	33.0	0.9 : 1
3	46.4	12.6	26.0	15.0	100	小斑が全面 に並ぶ	38.6	0.9 : 1
4	31.4	12.6	26.0	30.0	100	粗いが均一 に凹凸	38.6	0.9 : 1
5	45.0	14.0	26.0	15.0	100	小斑が全面 に並ぶ	40.0	1 : 1
6	30.0	14.0	26.0	30.0	100	粗いが均一 に凹凸	40.0	1 : 1
7	15.0	14.0	26.0	45.0	100	ほぼ全面に 白色	40.0	1 : 1
8	43.6	15.4	26.0	15.0	100	小斑が全面 に並ぶ	41.4	1.1 : 1
9	28.6	15.4	26.0	30.0	100	粗いが均一 に凹凸	41.4	1.1 : 1
10	15.2	15.2	25.5	44.1	100	ほぼ全面白 色	40.7	1.1 : 1
11	38.0	21.0	26.0	15.0	100	粗いが均一 に凹凸	47.0	1.5 : 1
12	23.0	21.0	26.0	30.0	100	ほぼ全面均 一に凹凸	47.0	1.5 : 1
13	18.6	18.6	23.0	39.8	100	ほぼ全面均 一に凹凸	41.6	1.5 : 1
14	31.0	28.0	26.0	15.0	100	ほぼ全面均 一に凹凸	54.0	2.0 : 1
15	30.0	14.0	26.0	30.0	100	粗いが均一 に凹凸	40.0	1 : 1

実施 例番 号	処理液の組成割合					石英ガラス 表面の観測 結果	HF + NH ₄ F	備考 (HF) : (NH ₄ F)
	水 (wt%)	フッ化 水素 (wt%)	フッ化 アンモ ニウム (wt%)	酢酸 (wt%)	合計 (wt%)			
16	25.0	25.0	23.2	26.8	100	ほぼ全面均 一に凹凸	48.2	2.0 : 1
17	22.1	22.1	20.4	35.4	100	むらなく白 色	42.5	2.0 : 1
18	5.5	5.5	53.5	35.5	100	白く曇る	59.0	0.2 : 1
19	11.0	11.0	42.5	35.5	100	白く曇る	53.5	0.5 : 1
20	23.6	23.6	17.4	35.4	100	むらなく白 色	41.0	2.5 : 1
21	25.9	25.9	12.7	35.5	100	白く曇る	38.6	3.8 : 1
22	27.5	27.5	9.5	35.5	100	白く曇る	37.0	5.4 : 1
23	29.9	29.9	4.8	35.4	100	粗いが均一 に凹凸	34.7	11.5 : 1
24	45.7	22.1	20.4	11.8	100	白色	42.5	2.0 : 1
25	33.9	22.1	20.4	23.6	100	白色	42.5	2.0 : 1
26	39.3	27.5	9.5	23.7	100	粗いが均一 に凹凸	37.0	5.4 : 1

【0019】比較例1～14

一方、石英ガラス処理液に酢酸を配合しない処理液、及び配合しても水の量が過剰量である処理液で上記と同様に2時間浸漬し、その表面を調べた。その結果を表2に

示す。

【0020】

【表2】

比較 例番 号	処理液の組成割合					石英ガラス 表面の観測 結果	HF + NH ₄ F	備考 (HF) : (NH ₄ F)
	水 (wt%)	フッ化 水素 (wt%)	フッ化 アンモ ニウム (wt%)	酢酸 (wt%)	合計 (wt%)			
1	67.0	7.0	26.0	0.0	100	透明	33.0	0.5 : 1
2	52.0	7.0	26.0	15.0	100	僅かに小斑 を生じる	33.0	0.5 : 1
3	61.4	12.6	26.0	0.0	100	透明	38.6	0.9 : 1
4	60.0	14.0	26.0	0.0	100	僅かに小斑 を生じる	40.0	1 : 1
5	58.6	15.4	26.0	0.0	100	僅かに小斑 を生じる	41.4	1.1 : 1
6	53.0	21.0	26.0	0.0	100	小斑が全面 に並ぶ	47.0	1.5 : 1
7	46.0	28.0	26.0	0.0	100	小斑が全面 に並ぶ	54.0	2.0 : 1
8	0.0	0.0	64.5	35.5	100	薄く曇る (特殊用途)	64.5	0.1 : 1
9	2.8	2.8	59.0	35.4	100	薄く曇る (特殊用途)	61.8	0.1 : 1
10	32.3	32.3	0.0	35.4	100	透明	32.3	(HF) 過剰
11	57.5	22.1	20.4	0.0	100	わずかに小 斑	42.5	2.0 : 1
12	62.9	27.5	9.5	0.0	100	透明	37.0	5.4 : 1
13	51.2	27.5	9.5	11.8	100	わずかに小 斑	37.0	5.4 : 1
14	71.0	7.0	13.0	9.0	100	透明	20.0	1.0 : 1

【0021】上記表1、2の結果を配合比を示す正四面体の状態図に記入し、実施例と比較例の範囲の境界をみると、酢酸の量、水の量、フッ化水素とフッ化アンモニウムの含有量の合計、及びフッ化水素とフッ化アンモニウムのモル比で実施例を定義するのが良いことが解る。上記実施例において実施例17及び20が最適な白色の凹凸面を形成する。

【0022】実施例27

上記実施例17の処理をした石英ガラス治具について、強度試験を行った。その結果は、表3のとおりである。同強度試験は12mm直径の丸棒で構成したウエハーボートのウエハー支持部材を実験対象とした。表中の記載の数値は部材の2点を支持して中央に荷重を印加する3点曲げ法にて測定した曲げ破断強度である。

【0023】

【表3】

実験番号	破 断 強 度 (単位 kg)				
	未処理	傷とり (ファイヤー ポリッシュ)	フロスト加工 (フロスト加工 2 時間)	サンドブラ スト処理後 (5% HF 処理 30 分)	サンドブラ スト処理後 (50% HF 処 理 30 分)
1	15.01	22.30	20.51	16.53	20.30
2	13.56	18.88	19.85	13.03	16.83
3	12.49	21.60	22.10	17.43	21.64
4	14.03	20.01	18.25	16.93	19.43
5	13.79	19.02	19.95	18.63	19.96
平均	13.78	20.36	20.13	16.51	19.63
最大	15.01	22.30	22.10	18.63	21.64
最小	12.49	18.88	18.25	13.03	16.83
範囲	2.52	3.42	3.85	5.60	4.81

【0024】同表から明らかなように本発明の表面処理を行った石英ガラス治具はサンドブラスト法で処理した石英ガラス治具に比べて強度の低下が少ないことがわかる。

【0025】

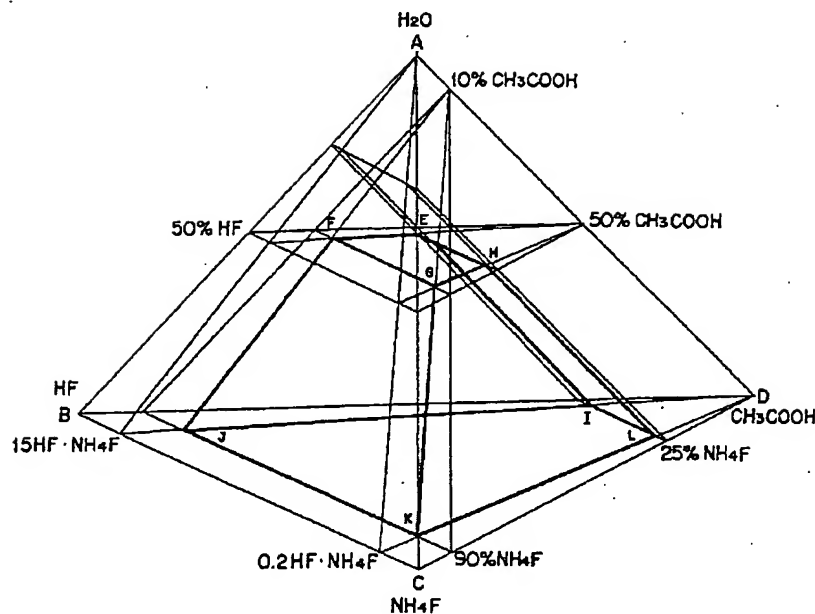
【発明の効果】本発明の石英ガラス表面処理液は、石英 30 ガラス表面に均一な、任意の大きさの凹凸を形成でき、

しかも石英ガラスにダメージを与えて強度劣化を起させることがない。しかも該処理液で処理された石英ガラス表面から洗浄により前記処理液を除去でき清浄な凹凸面を形成できるので清浄な表面を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面処理液の組成割合図である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年5月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】 本発明の表面処理液の組成割合を状態図で示すと図1本発明の表面処理液の組成割合を状態図で示すと図1のとおりとなる。図1において、酢酸の10重量%以上はF J K Gの右、水の50重量%以下はE F G Hの下、（フッ化水素+フッ化アンモニウム）の25重量%以上はE I L Hの手前、フッ化アンモニウム1モ

ルに対してフッ化水素の含有量が0.2モル以上1.5モル以下はH G K Lの左奥及びE F J Iの右手前、フッ化水素70部に対して水が30部以上はI J K Lの上をそれぞれ意味するから、本発明の組成範囲は線で囲まれた部分に該当する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

